

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## FORMATION OF ELECTOCONDUCTIVE FILM ON POLYIMIDE RESIN SURFACE

Patent Number: JP10245444  
Publication date: 1998-09-14  
Inventor(s): MIURA TAKESHI; KIYOTA MASARU; KUSAKA MASARU; NAWAFUNE  
HIDEMI  
Applicant(s):: NIPPON RIIRONAAL KK  
Requested Patent: ☐ JP10245444  
Application Number: JP19970052016 19970306  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J7/06 ; C08G73/10 ; C08J7/14  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method that can efficiently introduce sulfo groups onto the surface of polyimide resin in an excellent working environment and an form an electroconductive film on the surface of the polyimide resin with high adhesion between them.

**SOLUTION:** This method has the following process steps: (1) the surface of a polyimide resin is sulfonated with sulfuric acid in hydrogen peroxide or acetic anhydride and the introduced sulfo groups are neutralized; (2) the sulfo groups are treated with a solution containing metal ion to exchange the metal salt of the sulfo group; and (3) the metallic ion formed on the surface of polyimide resin is reduced to form a metallic film on the polyimide resin surface.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 10-245444

(43)公開日 平成10年(1998)9月14日

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI
C08J 7/06	CFG	C08J 7/06 CFG A
C08G 73/10		C08G 73/10
C08J 7/14	CFG	C08J 7/14 CFG

審査請求 未請求 請求項の数 2

OL

(全4頁)

(21)出願番号 特願平9-52016

(22)出願日 平成9年(1997)3月6日

(71)出願人 591138566

日本リーロナル株式会社  
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目14番5号

(72)発明者 三浦 武之  
埼玉県大宮市島町1178-3

(72)発明者 清田 優  
埼玉県北足立郡伊奈町栄1-146-5

(72)発明者 日下 大  
埼玉県上尾市五番町7-3 パークサイドハ  
ウスA-201

(72)発明者 縄舟 秀美  
大阪府高槻市真上町5丁目38-34

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 ポリイミド樹脂表面への導電性皮膜形成方法

(57)【要約】

【課題】 作業環境に優れ、かつポリイミド樹脂の表面にスルホ基を効率良く導入することができるとともに、ポリイミド樹脂の表面に優れた密着力をもって導電性皮膜を形成できる方法を提供する。

【解決手段】 以下の工程を有する。

(1) ポリイミド樹脂表面を過酸化水素又は無水酢酸中で硫酸によりスルホン化することによって、ポリイミド樹脂表面にスルホ基を導入した後、中和する工程、

(2) 前記スルホ基を、金属イオン含有液で処理することにより、前記スルホ基の金属塩に変換する工程、及び

(3) 前記ポリイミド樹脂の表面に形成された前記金属イオンを還元して、前記ポリイミド樹脂表面に金属皮膜を形成させる工程。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド樹脂表面に導電性皮膜を形成する方法であって、以下の工程：

(1) ポリイミド樹脂表面を過酸化水素又は無水酢酸中で硫酸によりスルホン化することによって、ポリイミド樹脂表面にスルホ基を導入した後、中和する工程、

(2) 前記スルホ基を、金属イオン含有液で処理することにより、前記スルホ基の金属塩に変換する工程、及び

(3) 前記ポリイミド樹脂の表面に形成された前記金属イオンを還元して、前記ポリイミド樹脂表面に金属皮膜を形成させる工程、を含有することを特徴とする方法。

【請求項2】 前記金属イオンが、ニッケルイオン、コバルトイオン及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、作業環境に優れ、かつポリイミド樹脂の表面にスルホ基を効率良く導入することができる、ポリイミド樹脂の表面に導電性皮膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】不導体樹脂基板上に導電性皮膜を形成する方法として、古くから、無電解めっき処理が使用されている。しかしながら、無電解めっき処理液に使用されるホルマリンの発癌性の問題や、EDTAの規制、廃液の海洋投棄の制限等により、無電解めっき処理を取り巻く環境が年々厳しくなっている。また、無電解めっき処理は、多くの工程からなるため、長時間を要する。更に、無電解めっき処理液の管理が煩雑である等の問題がある。そのため、無電解めっき処理に替わる、不導体樹脂基板における新しい導電性皮膜形成方法が強く要望されるようになっている。本件出願人は、既に、不導体樹脂の表面に導電性皮膜を形成する方法について検討し、特願平7-112798号として出願した。この不導体樹脂表面に導電性皮膜を形成する方法は、以下の工程：

(1) 不導体樹脂表面に酸性基を導入する工程、(2) 前記酸性基を金属イオン含有液で処理することにより、前記酸性基の金属塩に変換する工程、及び(3) 前記不導体樹脂の前記金属塩を還元して、前記不導体樹脂表面に金属皮膜を形成させる工程、を含有するものである。この方法により、従来の無電解めっき処理方法に比べて、工程数が極めて少なく、作業環境及び環境汚染防止に優れ、薄膜でめっき層を形成できるとともに、不導体樹脂基板表面に対する密着性に優れた導電性皮膜を形成することが可能となった。

【0003】しかしながら、不導体樹脂として、ポリイミド樹脂を使用する場合には、この樹脂が、耐薬品性に優れているために、他の不導体樹脂の処理の場合に比べて、必ずしも、スルホ基の導入を効率良く達成することができないことが分かった。また、スルホン化する場合

に使用する試薬として、発煙硫酸を使用することが考えられるが、作業上、それを使用することに危険を伴うことから、より温和な方法で、ポリイミド樹脂表面にスルホ基を導入する方法が好ましい。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、作業環境に優れ、かつポリイミド樹脂の表面にスルホ基を効率良く導入することができ、しかも、ポリイミド樹脂表面に効率良く、かつ密着力の優れた導電性皮膜を形成することができる方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討してきた結果、ポリイミド樹脂表面に、スルホン化反応を行う場合に、過酸化水素又は無水酢酸中で、硫酸によりスルホン化を行うことにより、温和な環境の下で、効率良くポリイミド樹脂表面をスルホン化することができることを見出し、本発明に到達したものである。また、このようなスルホン化反応、引き続き中和、金属イオン含有液処理及び還元処理によって形成した導電性皮膜がポリイミド樹脂に対して優れた密着力を有することを見出した。即ち、本発明は、ポリイミド樹脂表面に導電性皮膜を形成する方法であって、以下の工程：

(1) ポリイミド樹脂表面を過酸化水素又は無水酢酸中で硫酸によりスルホン化することによって、ポリイミド樹脂表面にスルホ基を導入した後、中和する工程、

(2) 前記スルホ基を金属イオン含有液で処理することにより、前記スルホ基の金属塩に変換する工程、及び

(3) 前記ポリイミド樹脂の表面に形成された前記金属イオンを還元して、前記ポリイミド樹脂表面に金属皮膜を形成させる工程、を含有することを特徴とする方法に関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、詳細に説明する。本発明で使用するポリイミド樹脂は、オキシジアニリンと、無水ピロメリット酸との反応から製造されるポリメリットイミドによって代表されるイミド五員環を有する耐熱性樹脂の総称である。ポリイミド樹脂は、耐熱性や、難燃性、機械的強度、更には、電気特性等に優れているために、電子部品や、機械部品等の広い分野に利用されている。特に、近年のエレクトロニクス技術の急速な進歩において、フレキシブルプリント配線板(FPC)を初め、TAB用フィルムキャリアや、多層配線板等の広範囲に使用されている。ポリイミド樹脂は、それ単独で使用してもよく、ガラス繊維強化材等の補強材をポリイミド樹脂で含浸させたものでもよい。また、2種以上のポリイミド樹脂を併用してもよい。

【0007】本発明の方法では、硫酸は、一般に、14～17.5M、好ましくは15～17Mの濃度で使用するが適当である。14M未満では、スルホン化に時間

がかかり、好ましくない。一方、17.5 Mよりも濃度が高くなると、ポリイミド樹脂への反応が激しくなり、素地を大きく劣化させるので好ましくない。硫酸によるスルホン化温度は、一般に、40～80℃、好ましくは50～70℃である。また、スルホン化時間は、通常、2～10分、好ましくは3～6分が適当である。本発明の方法では、硫酸を、過酸化水素および又は無水酢酸に配合したものが使用される。これらの過酸化水素又は無水酢酸は、スルホン化反応を促進するために使用される。従って、硫酸を使用する温和な条件の下で、スルホン化反応を行うことができる。

【0008】過酸化水素は、一種の酸化剤として使用され、通常、0.01～0.1%、好ましくは0.03～0.07%の濃度で使用される。無水酢酸は、一種の溶媒として使用され、例えば、硫酸を添加した場合に、含まれる水分と反応し、酢酸を形成することによって水分を除去し、硫酸のスルホン化作用を強化するのに有効である。ポリイミド樹脂の表面には、硫酸との反応物であるスウェーラー層というゲル層を生じる。この層が存在すると、後工程の金属イオンの吸着量の低下及び密着力低下の原因となり、密着性の良好な皮膜を得るには不都合となる。そのため、本発明の方法では、スルホン化反応の後、アルカリ性溶液により中和する作業が必要となる。

【0009】中和に使用するアルカリ溶液としては、アルカリ金属の水酸化物を好適に挙げることができる。具体的には、水酸化ナトリウムや、水酸化カリウム等を使用することができる。アルカリ溶液中における水酸化物の濃度は、例えば、0.5～3M、好ましくは1～2Mとすることが適当である。アルカリ溶液は、これらの水酸化物とともに、エタノールや、メタノール等のアルコールを併用することが好ましい。アルコールは、アルカリ溶液の重量に基づいて、例えば、60～70重量%、好ましくは65～70重量%の量で使用するものが適当である。中和は、好ましくは、15～50℃、特に好ましくは20～30℃の温度で、例えば、1～5分、好ましくは1～3分行うのが適当である。

【0010】ポリイミド樹脂の表面に導入されたスルホ基の量は、例えば、スルホ基を導入後、試料を5%硝酸で剥離し、原子吸光分光光度計により測定した場合に、通常、 $1 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>2</sup>、好ましくは、 $1.5 \times 10^{16} \sim 2.8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>2</sup>であることが適当である。次いで、中和されたポリイミド樹脂は、金属イオン含有液で処理する。この工程は、スルホ基がカチオン交換基として機能し、樹脂表面でイオン交換反応又は金属イオンの吸着反応が生じる工程である。金属イオン含有液に含まれる金属イオンとしては、その後の還元剤による処理によって金属層を形成した場合に、それらの金属層が導電性となるものであれば、特に制限なく使用することができる。具体的には、このような金属イオンとしては、チタン、鉄、クロム、コバルト、ニッケル等

の遷移金属が挙げられ、好ましくは、ニッケルイオン、コバルトイオン、若しくはこれらのイオンの混合物等が好ましいものとして挙げられる。

【0011】金属イオンは、一般に金属塩として金属イオン含有液に配合される。例えば、硫酸塩や、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、塩基性炭酸塩等の形で配合され、その塩の形態は、当業者には自明である。金属イオン含有液における金属イオンの濃度は、通常、0.01～1M、好ましくは0.02～0.1Mが適当である。複数の金属イオンを使用する場合には、全体で例えば0.01～1M、好ましくは0.02～0.1Mが適当である。金属イオン含有液は、一般的には、水溶液として使用される。但し、使用する金属イオンによって、媒体がメタノール等の有機媒体である有機溶液であってもよい。なお、必要に応じて、金属イオン含有液には、pHを維持するための安定剤や、更には金属イオンの沈殿防止のための錯化剤等を配合することができる。

【0012】後述するスルホ基と金属イオンとの反応により、金属イオン含有液のpHは、低下するので、水酸化物イオンの補充のために、金属イオン含有液のpHは、弱酸性～中性、具体的にはpH2～6、好ましくは3～4に調整することが好ましい。金属イオン含有液による処理は、例えば、中和されたポリイミド樹脂を金属イオン含有液に浸漬することによって行うことができる。この処理温度は、例えば、10～40℃、好ましくは20～30℃が適当である。また、処理時間は、例えば、1～10分、好ましくは3～7分が適当である。次いで、金属イオン含有液により処理を経たポリイミド樹脂には、その表面に形成されているスルホ基の金属イオンを金属皮膜に変えるために、還元処理を行う。

【0013】スルホ基の金属イオンを還元するのに使用される還元剤としては、このような金属イオンを還元して、金属を析出させることができるものであれば、特に制限なく使用することができる。このような還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウムや、ジメチルアミンボラン(DMAB)、トリメチルアミンボラン(TMAB)、ヒドラジン及びその誘導体、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸金属塩、次亜磷酸ナトリウム等の次亜磷酸金属塩等を挙げることができる。還元剤は、通常溶液の形で使用される。還元剤の量は、通常、0.003～0.02M、好ましくは0.005～0.009Mが適当である。0.003M未満では、還元反応が遅くなるので好ましくない。また、0.02Mを越えると、析出した金属が脱着し易いので好ましくない。

【0014】還元処理は、一般に、20～50℃、好ましくは25～30℃において、3～60分、好ましくは10～30分で十分である。得られた導電性皮膜の厚みは、好ましくは50～250nm、特に80～200nmとすることができる。このようにして形成された導電性皮膜には、通常の方法に従って、種々の処理が施される。

例えば、パネルめっき法においては、電気銅めっき処理が行われ、セミアディティブ法においては、必要に応じて無電解銅めっき処理、レジストパターン形成処理、電気銅めっき処理、はんだめっき処理、レジスト除去処理、はんだ剥離処理等の従来より公知の各処理が順次行われる。例えば、電気銅めっきでは、従来から使用されている硫酸銅めっきが使用される。めっき処理は、例えば、25℃、電流密度は、1~3A/dm<sup>2</sup>にて、25~30μmで行われる。

【0015】なお、必要に応じて、脱脂処理や、水洗処理、エッチング処理、防錆処理等の周知の処理を付加してもよい。

【0016】

【実施例】以下、本発明について、実施例により更に詳細に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例1

無水酢酸中に、1.6M硫酸及び0.05%過酸化水素となるように硫酸及び過酸化水素を配合し、スルホン化溶液を調製した。このスルホン化溶液に、厚み50μmのポリイミド樹脂板（東レ・デュボン社製、カプトンフィルム200H）を60℃で4分間浸漬することにより、ポリイミド樹脂板の表面にスルホ基を導入した。得られたポリイミド樹脂板を、1Mの水酸化カリウム/エタノール溶液（エタノール70重量%）に、25℃で2分間浸漬することによって中和した。この表面を5%硝酸で剥離後、原子吸光分光光度計により測定した結果、表面上のスルホ基の量は、 $2.8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>2</sup>であった。次に、ポリイミド樹脂板を、0.025Mの硫酸ニッケル、0.025Mの硫酸コバルトを含有する混合溶液に、室温（25℃）で5分間浸漬することによって、ポリイミド樹脂板表面に形成したスルホ基に金属イオンを吸着させた後、0.007MのNaBH<sub>4</sub>水溶液によって25℃で30分間浸漬することによって還元した。得られたポリイミド樹脂板の表面の電気伝導率は、0.042S/□（11.9Ω/□）であった。また、還元処理後の表面は、金属光沢を呈していた。ニッケル-コバルトからなる導電性皮膜を有するポリイミド樹脂板の表面に、硫酸銅めっきにより、2A/dm<sup>2</sup>で25μmのめっきをし、90°ピール強度を測定した結果、0.8kgf/cmであった。

#### 【0017】実施例2

過酸化水素に、1.6M硫酸及び0.05%過酸化水素となるように硫酸を配合し、スルホン化溶液を調製した。こ

のスルホン化溶液に、厚み50μmのポリイミド樹脂板（東レ・デュボン社製、カプトンフィルム200H）を60℃で4分間浸漬することにより、ポリイミド樹脂板の表面にスルホ基を導入した。得られたポリイミド樹脂板を、1Mの水酸化カリウム/エタノール溶液（エタノール70重量%）に、25℃で2分間浸漬することによって中和した。この表面を5%硝酸で剥離後、原子吸光分光光度計により測定した結果、表面上のスルホ基の量は、 $1.8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>2</sup>であった。次に、ポリイミド樹脂板を、0.025Mの硫酸ニッケル及び0.025Mの硫酸コバルトを含有する混合溶液に、室温（25℃）で5分間浸漬することによって、ポリイミド樹脂板表面に形成したスルホ基に金属イオンを吸着させた後、0.007MのNaBH<sub>4</sub>水溶液によって25℃で30分間浸漬することによって還元した。得られたポリイミド樹脂板の表面の電気伝導率は、0.067S/□（15.0Ω/□）であった。また、還元処理後の表面は、金属光沢を呈していた。ニッケル-コバルトからなる導電性皮膜を有するポリイミド樹脂板の表面に、硫酸銅めっきにより、2A/dm<sup>2</sup>で25μmのめっきをし、90°ピール強度を測定した結果、0.8kgf/cmであった。

#### 【0018】実施例3

金属イオンとして、銅イオンを使用したことを除いて、実施例1を繰り返した。得られたポリイミド樹脂表面の電気伝導率は、0.01S/□（100Ω/□）であった。また、還元処理後の表面は、金属光沢を呈していた。銅からなる導電性皮膜を有するポリイミド樹脂板の表面に、硫酸銅めっきにより、2A/dm<sup>2</sup>で25μmのめっきをし、90°ピール強度を測定した結果、0.3kgf/cmであった。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明によれば、発煙硫酸を使用しない温和な条件でスルホン化することができるので、作業環境に優れている。また、硫酸を、過酸化水素又は無水酢酸の存在下に使用するので、ポリイミド樹脂の表面にスルホ基を効率良く導入することができる。本発明の方法は、特に、ニッケルや、コバルトからなる導電性皮膜を形成することができる。更に、本発明の方法は、無電解めっき処理により導電性皮膜を形成する場合に比べて、簡略化した工程でポリイミド樹脂という耐薬品性に優れた樹脂の表面を優れた密着力（例えば、ピール強度で示されるように）をもって形成することができる。

JP 10-245444 A

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART

EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS

EXAMPLE

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not  
reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the  
technique of forming a conductive coat in the front face of a polyimide resin  
which is excellent in a work environment and can introduce a sulfonic group  
efficiently on the surface of a polyimide resin.

[0002]

**[Description of the Prior Art]** Electroless-plating processing is used as the  
technique of forming a conductive coat on a nonconducting resin substrate for

many years. However, the environment which surround electroless-plating processing becomes severe every year by the carcinogenic problem of the formalin used for electroless-plating processing liquid, regulation of EDTA, a limit of the sea dumping of waste fluid, etc. Moreover, since electroless-plating processing consists of many processes, a long time is required. Furthermore, there is a problem of the grade with the complicated management of electroless-plating processing liquid. Therefore, the conductive new coat formation technique in a nonconducting resin substrate replaced with electroless-plating processing requests strongly. This applicant already examined how to form a conductive coat in the front face of a nonconducting resin, and applied as Japanese Patent Application No. 112798 [ seven to ].

By processing the process and the (2) aforementioned acidic group which introduce an acidic group into the following process:(1) nonconducting resin front faces with metal ion inclusion liquid, the technique of forming a conductive coat in this nonconducting resin front face returns the aforementioned metal salt of the process changed into the metal salt of the aforementioned acidic group, and the (3) aforementioned nonconducting resin, and contains the process which makes a metallic film form in the aforementioned nonconducting resin front face. While there were very few processes, it was excellent in a work environment and environmental-pollution prevention and could form the plating layer by the thin film by this technique compared with the conventional electroless-plating art, it was enabled to form the conductive coat excellent in the adhesion to a nonconducting resin substrate



front face.

[0003] However, it turns out that an introduction of a sulfonic group cannot necessarily be efficiently attained as a nonconducting resin compared with the case of processing of other nonconducting resins since this resin is excellent chemical-resistant in using a polyimide resin. Moreover, although it can consider using an oleum as a reagent to use when sulfonating, the technique of introducing a sulfonic group into a polyimide-resin front face by milder technique from following risk on using it is desirable on work.

[0004]

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** Therefore, this invention is excellent in a work environment, and can introduce a sulfonic group efficiently on the surface of a polyimide resin, moreover, is efficient on a polyimide-resin front face, and aims at offering the technique of forming the conductive coat which was excellent in the adhesion force.

[0005]

**[Means for Solving the Problem]** In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of having inquired zealously, when performing a sulfonation reaction on a polyimide-resin front face, by performing a sulfuration with a sulfuric acid, under a mild environment, this invention person used to find out that a polyimide-resin front face can be sulfonated efficiently, and used to reach this invention in a hydrogen peroxide or an acetic anhydride. Moreover, the conductive coat formed by such saturation that sulfonation-reacts and continues, metal ion inclusion liquid processing, and

reduction processing found out having the adhesion force which was excellent to the polyimide resin. Namely, by this invention's being the technique of forming a conductive coat in a polyimide-resin front face, and sulfonating the following process: (1) polyimide-resin front faces with a sulfuric acid in a hydrogen peroxide or an acetic anhydride By processing the process and the (2) aforementioned sulfonic group to neutralize with metal ion inclusion liquid, after introducing a sulfonic group into a polyimide-resin front face The process changed into the metal salt of the aforementioned sulfonic group and the aforementioned metal ion formed in the front face of the (3) aforementioned polyimide resin are returned, and it is related with the technique characterized by containing the process which makes a metallic film form in the aforementioned polyimide-resin front face.

[0006]

**[Embodiments of the Invention]** Hereafter, this invention is explained in detail.

The polyimide resin used by this invention is the general term of the heat resistant resin which has the imido five membered ring represented by the poly-merit imide manufactured from the reaction of oxy-dianiline and pyromellitic dianhydride. Further, thermal resistance, fire retardancy, a mechanical strength, and since it excels in the electrical property etc., the polyimide resin is used for large fields, such as electronic parts and a machine part. Especially, in rapid progress of electronics technique in recent years, the flexible printed wiring board (FPC) is used for the tape carrier package for TAB, and large areas, such as a multilayer-interconnection plate, at first. The

polyimide resin could be used by independent [ it ] and could infiltrate reinforcing materials, such as a glass fiber reinforcement, by the polyimide resin. Moreover, you may use together two or more sorts of polyimide resins.

[0007] Generally by the technique of this invention, it is appropriate

14-17.5M, and to use a sulfuric acid by the concentration of 15-17M

preferably. A sulfuration takes time and it is not desirable less than [ 14M ].

On the other hand, if concentration becomes high rather than 17.5M, since the reaction to a polyimide resin will become intense and will degrade a base

greatly, it is not desirable. Generally 40-80 degrees C of the sulfonation

temperature by the sulfuric acid are 50-70 degrees C preferably. Moreover, 3

- 6 minutes is usually preferably suitable for sulfonation time for 2 to 10

minutes. the technique of this invention -- a sulfuric acid -- a hydrogen

peroxide -- and -- or what was blended with the acetic anhydride is used

These hydrogen peroxides or acetic anhydrides are used in order to promote

a sulfonation reaction. Therefore, a sulfonation reaction can be performed

under the mild conditions which use a sulfuric acid.

[0008] A hydrogen peroxide is used as a kind of oxidizer, and is usually

preferably used by 0.03 - 0.07% of concentration 0.01 to 0.1%. The acetic

anhydride is effective in reacting with the moisture contained, removing

moisture by forming an acetic acid, and strengthening a sulfonation operation

of a sulfuric acid, when it is used as a kind of solvent, for example, a sulfuric

acid is added. On the surface of a polyimide resin, a gel layer called the

\*\*\*\*\* layer which is a reactant with a sulfuric acid is produced. If this

layer exists, it will become inconvenient for becoming the cause of a fall of the amount of adsorption of the metal ion of a back process, and an adhesion force fall, and obtaining the coat with good adhesion. Therefore, by the technique of this invention, the work neutralized by the alkaline solution is needed after a sulfonation reaction.

[0009] As an alkali solution used for saturation, the hydroxide of alkali metal can be mentioned suitably. Specifically, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. can be used. It is appropriate 0.5-3M, and to set concentration of the hydroxide in an alkali solution to 1-2M preferably. As for an alkali solution, it is desirable to use alcohol, such as ethanol and a methanol, together with these hydroxides. It is appropriate for alcohol to use it in 65 - 70% of the weight of an amount preferably 60 to 70% of the weight based on the weight of an alkali solution. It is appropriate for saturation to be 20-30 degrees C in temperature preferably, for example, to perform 15-50 degrees C preferably especially, for 1 to 3 minutes for 1 to 5 minutes.

[0010] the case where the amount of the sulfonic group introduced on the surface of the polyimide resin exfoliated with the nitric acid 5%, and measures a sample by the atomic absorption spectro-photometer after introducing a sulfonic group -- usually --  $1 \times 10^{18}$ - $3 \times 10^{18}$  piece/cm<sup>2</sup> -- desirable --  $1.5 \times 10^{18}$ - $2.8 \times 10^{18}$  piece/cm<sup>2</sup> it is -- things are suitable Subsequently, the neutralized polyimide resin is processed with metal ion inclusion liquid. This process is a process which a sulfonic group functions as a cation-exchange machine, and an ion exchange reaction or the adsorption reaction of a metal

ion produces on a resin front face. If those metal layers serve as conductivity when a metal layer is formed by processing by the subsequent reducing agent as a metal ion contained in metal ion inclusion liquid, it can be especially used without a limit. Specifically, as such a metal ion, transition metals, such as titanium, iron, chromium, cobalt, and nickel, are mentioned, and the mixture of nickel ion, cobalt ion, or these ion etc. is preferably mentioned as a desirable thing.

[0011] Generally a metal ion is blended with metal ion inclusion liquid as a metal salt. for example, it blends in type, such as a sulfate, and a chloride, a nitrate, acetate, a basic carbonate, -- having -- the gestalt of the salt -- this contractor -- obvious -- it is . 0.02-0.1M are usually preferably suitable for the concentration of the metal ion in metal ion inclusion liquid 0.01 to 1 M.

When using two or more metal ions, 0.02-0.1M are preferably suitable 0.01 to 1 M on the whole, for example. Generally metal ion inclusion liquid is used as aqueous solution. However, you may be the organic solution whose mediums are organic mediums, such as a methanol, by the metal ion to use. in addition, the stabilizer for maintaining pH in metal ion inclusion liquid if needed -- the complexing agent for precipitation prevention of a metal ion etc. can be blended further

[0012] Since pH of metal ion inclusion liquid falls by the reaction of the sulfonic group and metal ion which are mentioned later, on an acescence - neutral, and concrete target, it is desirable pH 2-6 and to adjust pH of metal ion inclusion liquid to 3-4 preferably because of a supplement of the hydroxide

ion. Processing by metal ion inclusion liquid can perform the polyimide resin which harmonized inside by flooding with metal ion inclusion liquid.

10-40-degree C 20-30 degrees C are preferably suitable for this processing temperature, for example. Moreover, 3 - 7 minutes is preferably suitable for the processing time for 1 to 10 minutes, for example. Subsequently, in order to change into a metallic film the metal ion of the sulfonic group currently formed in the front face, reduction processing is performed to the polyimide resin which passed through processing with metal ion inclusion liquid.

[0013] If such a metal ion can be returned and a metal can be made to separate as a reducing agent used for returning the metal ion of a sulfonic group, it can be especially used without a limit. As such a reducing agent, hypophosphorous acid metal salts, such as sulfurous-acid metal salts, such as a sodium borohydride, and dimethylamine borane (DMAB), a trimethylamine borane (TMAB), a hydrazine and its derivative, a sodium sulfite, and a specific hypophosphite, etc. can be mentioned, for example. A reducing agent is usually used in the type of a solution. 0.005-0.009M are usually preferably suitable for the amount of a reducing agent 0.003 to 0.02 M. 0. Since a reduction reaction becomes slow, it is not desirable less than [ 0.003M ]. Moreover, if 0.02M are exceeded, since the separated metal will tend to be omitted, it is not desirable.

[0014] Generally 20-50 degrees C of reduction processings are preferably enough in 10 - 30 minutes in 25-30 degrees C preferably for 3 to 60 minutes. 50-250nm of the thickness of the obtained conductive coat can be set to

80-200nm especially preferably. Thus, according to usual technique, various processings are performed to the formed conductive coat. For example, in the panel galvanizing method, electrolytic copper plating processing is performed and each processing better known than the former, such as non-electrolytic-copper plating processing, resist pattern formation processing, electrolytic copper plating processing, solder plating processing, resist elimination processing, and solder sublation processing, is performed one by one in a semi additive process if needed. For example, in electrolytic copper plating, the copper-sulfate plating currently used from the former is used. Plating processing is 25 degrees C and current density is 1-3 A/dm<sup>2</sup>. 25-30 micrometers It is carried out.

[0015] In addition, you may add well-known processings, such as degreasing processing, and rinsing processing, etching processing, rustproof processing, if needed.

[0016]

**[Example]** Hereafter, although an example explains this invention still in detail, the domain of this invention is not limited by these examples.

Into the example 1 acetic anhydride, the sulfuric acid and the hydrogen peroxide were blended so that it might become 16M sulfuric acid and 0.05% hydrogen peroxide, and the sulfonation solution was prepared. To this sulfonation solution, it is the thickness of 50 micrometers. The sulfonic group was introduced into the front face of a polyimide-resin plate by immersing a polyimide-resin plate (Toray Industries and the Du Pont make, Kapton film

200H) for 4 minutes at 60 degrees C. The obtained polyimide-resin plate was neutralized by flooding with the potassium hydroxide / ethanol solution of 1M (70 % of the weight of ethanol) for 2 minutes at 25 degrees C. the result which measured this front face by the atomic absorption spectro-photometer after sublation with the nitric acid 5% -- the amount of the sulfonic group on a front face --  $2.8 \times 10^{18}$  piece/cm<sup>2</sup> it was . Next, 0.007M after making a metal ion stick to the sulfonic group which formed the polyimide-resin plate in the polyimide-resin plate front face by being immersed in the mixed solution containing the nickel sulfate of 0.025M, and the cobalt sulfate of 0.025M for 5 minutes at a room temperature (25 degrees C) It returned by being immersed for 30 minutes at 25 degrees C by the NaBH<sub>4</sub> aqueous solution. The electric electric conductivities of the front face of the obtained polyimide-resin plate were 0.042S/\*\* (11.9ohm/\*\*). Moreover, the front face after reduction processing was presenting metallic luster. To the front face of the polyimide-resin plate which has the conductive coat which consists of nickel-cobalt, it is 2A/dm<sup>2</sup> by copper-sulfate plating. 25 micrometers It was 0.8kgf/cm, as a result of galvanizing and measuring 90 degree Peel intensity. [0017] The sulfuric acid was blended with example 2 hydrogen peroxide so that it might become 16M sulfuric acid and 0.05% hydrogen peroxide, and the sulfonation solution was prepared. To this sulfonation solution, it is the thickness of 50 micrometers. The sulfonic group was introduced into the front face of a polyimide-resin plate by immersing a polyimide-resin plate (Toray Industries and the Du Pont make, Kapton film 200H) for 4 minutes at 60



degrees C. The obtained polyimide-resin plate was neutralized by flooding with the potassium hydroxide / ethanol solution of 1M (70 % of the weight of ethanol) for 2 minutes at 25 degrees C. the result which measured this front face by the atomic absorption spectro-photometer after sublation with the nitric acid 5% -- the amount of the sulfonic group on a front face --  $1.8 \times 10^{18}$  piece/cm<sup>2</sup> it was . Next, 0.007M after making a metal ion stick to the sulfonic group which formed the polyimide-resin plate in the polyimide-resin plate front face by being immersed in the mixed solution containing the nickel sulfate of 0.025M, and the cobalt sulfate of 0.025M for 5 minutes at a room temperature (25 degrees C) It returned by being immersed for 30 minutes at 25 degrees C by the NaBH<sub>4</sub> aqueous solution. The electric electric conductivities of the front face of the obtained polyimide-resin plate were 0.067S/\*\* (15.0ohm/\*\*). Moreover, the front face after reduction processing was presenting metallic luster. To the front face of the polyimide-resin plate which has the conductive coat which consists of nickel-cobalt, it is 2A/dm<sup>2</sup> by copper-sulfate plating. 25 micrometers It was 0.8kgf/cm, as a result of galvanizing and measuring 90 degree Peel intensity.

[0018] As example 3 metal ion, the example 1 was repeated except for having used the copper ion. The electric electric conductivities on the obtained front face of a polyimide resin were 0.01S/\*\* (100ohm/\*\*). Moreover, the front face after reduction processing was presenting metallic luster. To the front face of the polyimide-resin plate which has the conductive coat which consists of copper, it is 2A/dm<sup>2</sup> by copper-sulfate plating. 25 micrometers It

was 0.3kgf/cm, as a result of galvanizing and measuring 90 degree Peel intensity.

[0019]

**[Effect of the Invention]** Since it can sulfonate on the mild conditions which do not use an oleum according to this invention, it excels in the work environment. Moreover, since a sulfuric acid is used for the bottom of presence of a hydrogen peroxide or an acetic anhydride, a sulfonic group can be efficiently introduced on the surface of a polyimide resin. Especially the technique of this invention can form nickel and the conductive coat which consists of cobalt.

Furthermore, the technique of this invention can form the front face of a resin which is called a polyimide resin and which was excellent chemical-resistant at the simplified process with the outstanding adhesion force (for example, it is shown by the Peel intensity like) compared with the case where a conductive coat is formed by electroless-plating processing.

[Translation done.]

### **[Claim(s)]**

[Claim 1] By being the technique of forming a conductive coat in a polyimide-resin front face, and sulfonating the following process:(1) polyimide-resin front faces with a sulfuric acid in a hydrogen peroxide or an acetic anhydride After introducing a sulfonic group into a polyimide-resin front face, the process and the (2) aforementioned sulfonic group to neutralize by processing with metal ion inclusion liquid Technique characterized by returning

the process changed into the metal salt of the aforementioned sulfonic group, and the aforementioned metal ion formed in the front face of the (3) aforementioned polyimide resin, and containing the process which makes a metallic film form in the aforementioned polyimide-resin front face.

[Claim 2] Technique according to claim 1 by which the aforementioned metal ion is chosen from the group which consists of nickel ion, cobalt ion, and those mixture.

[Translation done.]